

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 262 164 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**04.12.2002 Bulletin 2002/49**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/027, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **02290939.4**

(22) Date de dépôt: **15.04.2002**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Ferrari, Véronique**

**94700 Maisons-Alfort (FR)**

(74) Mandataire: **Lhoste, Catherine**

**L'OREAL-DPI**

**6 rue Bertrand Sincholle**

**92585 Clichy Cédex (FR)**

(30) Priorité: **04.05.2001 FR 0106046**

(71) Demandeur: **L'OREAL**

**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition à phase grasse liquide gélifiée par un polymère semi-cristallin, contenant une pate particulaire**

(57) L'invention se rapporte à une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, et des particules solides à température ambiante et dispersées dans ledit milieu, les particules solides étant introduites dans

le milieu sous forme d'une dispersion colloïdale.

Cette composition se présente en particulier sous forme d'un stick déposant sur les matières kératiniques et notamment les lèvres un film brillant, non collant et couvrant.

**EP 1 262 164 A1**

## Description

[0001] La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres du visage des êtres humains, contenant une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère particulier et se présentant notamment sous forme d'un stick de rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant, couvrant et non collant.

[0002] Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir rigidifiée ; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés.

[0003] Par "phase grasse liquide", au sens de l'invention, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux. Cette phase grasse est macroscopiquement homogène.

[0004] La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, sa migration au cours du temps dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres. Par "migration", on entend un débordement de la composition et en particulier de la couleur, hors du tracé initial. Or, une migration importante de la phase grasse liquide, chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques.

[0005] Cette structuration est obtenue à l'aide de particules solides ou charges ainsi que des cires. De plus, les charges permettent de réduire le toucher collant de certaines huiles comme l'huile de ricin ou les poly-isobutènes, généralement utilisés dans les rouges à lèvres.

[0006] Malheureusement, ces charges ou cires ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme de bâton déposant un film de plus en plus brillant.

[0007] La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de charges et de cires de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide et/ou le toucher collant de la composition augmentent. Autrement dit, le taux de charges et/ou de cires nécessaires à la réalisation d'un stick cosmétiquement acceptable est un frein à la brillance du dépôt.

[0008] Le demandeur a donc envisagé la fabrication d'un stick et de façon plus générale, d'une composition solide à température ambiante, comportant peu ou pas de charges et/ou peu ou pas de cires, telles que celles classiquement utilisées en cosmétique.

[0009] A cet effet, les inventeurs ont envisagé de substituer tout ou partie des charges et/ou des cires classiquement utilisées dans des compositions cosmétiques par des polymères semi-cristallins, solides à température ambiante et à structure organique. Malheureusement, ils se sont trouvés face à la difficulté d'introduire des particules solides notamment colorées insolubles dans le milieu de ces compositions, comme les pigments et les nacrés.

[0010] En effet, les inventeurs ont constaté qu'au-dessus de quelques pour-cent de particules solides, celles-ci flocculaient et s'agrégeaient, déstabilisant ainsi rapidement les compositions à température ambiante. Ceci est particulièrement gênant lorsque la composition est sous forme solide. En outre, la répartition de ces particules dans la composition n'est pas homogène, conférant un aspect et un toucher granuleux ; ceci est particulièrement gênant lorsque la composition est un produit de maquillage. En effet, le maquillage obtenu est inhomogène et inesthétique, accentuant les défauts du support et notamment de la peau, ce qui est tout le contraire de ce que recherchent les consommateurs. Cette floculation serait, selon les inventeurs due en partie à une vitesse de structuration (et plus spécialement de gélification) de la phase grasse liquide, trop lente de ces polymères semi-cristallins, et tout du moins plus lente que celle obtenue avec les cires.

[0011] L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement des matières kératiniques comme la peau et/ou les lèvres du visage et/ou les phanères permettant de remédier aux différents inconvénients mentionnés ci-dessus.

[0012] De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que l'utilisation de polymères semi-cristallins associés à des particules solides et au moins un agent dispersant, même en l'absence de cire classique et/ou de charge, permettait l'obtention de stick stable notamment de maquillage dont l'application en particulier sur les lèvres conduisait à un film coloré homogène brillant, non collant, de bonne couvrance et non migrant, avec limitation de la sédimentation des particules notamment colorées en bout de stick.

[0013] L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement des lèvres comme les baumes, de la peau, y compris du cuir chevelu, comme les crèmes de soin journalier et les produits de protection solaire de la peau du visage, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints notamment coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de coloration de la peau, de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme

les déodorants notamment en stick, et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras notamment sous forme de pain, ou encore les fards à paupières.

**[0014]** De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante et dispersées dans ledit milieu à l'aide d'au moins un agent dispersant.

**[0015]** En particulier, les particules solides sont introduites dans le milieu sous forme d'une dispersion colloïdale desdites particules.

**[0016]** La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème. Elle peut être une émulsion simple huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou multiple, un gel anhydre, solide ou souple. De préférence, elle se présente sous forme anhydre, et plus spécialement sous forme de gel anhydre, notamment coulée en stick ou en coupelle.

**[0017]** Par "polymères", on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et plus spécialement au moins 10 motifs de répétition.

**[0018]** Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante cristallisable ou séquence cristallisable dans le squelette, et une partie amorphe et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est, dans ce cas, un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique différente de celle de la ou des séquences amorphes.

**[0019]** Par "chaîne cristallisable", on entend une chaîne comportant au moins 6 atomes de carbone.

**[0020]** Dans le document US-A-5 302 380 (DA), il est décrit des compositions cosmétiques d'adhérence améliorée sur la peau, contenant des homopolymères atactiques de cristallinité de 0,1 à 15 % et de poids moléculaire d'environ 1 000 à 10 000. Ces polymères ne comportent ni chaîne pendante cristallisable ni séquence cristallisable. Leur agencement atactique, à savoir irrégulier, ne permet normalement pas une cristallisation. En outre, ces polymères n'assurent nullement la structuration des compositions les contenant.

**[0021]** De façon avantageuse, la composition contient un ou plusieurs polymères semi-cristallins à structure organique et en particulier au moins un polymère semi-cristallin à bas point de fusion (appelé aussi premier polymère), associé à au moins un polymère semi-cristallin à haut point de fusion (appelé aussi second polymère). Ces polymères présentent en particulier une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir la composition et plus spécialement des matières kératiniques, comme les lèvres ou la peau, y compris le cuir chevelu. Selon l'invention, un polymère semi-cristallin à bas point de fusion est un polymère semi-cristallin dont la température de fusion est inférieure à 50°C et un polymère semi-cristallin à haut point de fusion est un polymère semi-cristallin dont la température de fusion est au moins égale à 50°C.

**[0022]** Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à l'aide d'un colorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

**[0023]** Les polymères semi-cristallins auxquels s'applique l'invention comprennent notamment a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou au moins une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique.

**[0024]** De façon avantageuse le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.

**[0025]** Les polymères semi-cristallins à haut point de fusion utilisables dans l'invention sont en particulier des polymères semi-cristallins à structure organique, solides à température ambiante et ayant une température de fusion supérieure ou égale à 50°C, comportant a) un squelette organique polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou au moins une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.

**[0026]** L'association d'un ou plusieurs polymères à haut point de fusion, et de façon générale d'un ou plusieurs composés à haut point de fusion, avec un ou plusieurs composés à bas point de fusion et notamment un ou plusieurs polymères semi-cristallins à bas point de fusion permet de conférer à la composition une bonne stabilité dans le temps et en température. Ainsi, il est possible d'obtenir une composition restant macroscopiquement homogène, sans exsudation de la phase grasse liquide, même en atmosphère humide, pendant au moins 2 mois à 45°C et pression atmosphérique.

**[0027]** De plus, les propriétés de non-migration de la composition dans les rides et ridules de la peau notamment autour des lèvres, mais aussi dans les plis de la paupière supérieure et autour des yeux, sont fortement améliorées.

**[0028]** Comme autre composé à haut point de fusion utilisable dans l'invention, on peut citer les cires à haut point

de fusion ( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ) comme certaines cires de polyéthylène telle que l'Epolène N-14 vendu par Eastman Chemical Cie, les cires de Carnauba et certaines cires microcristallines comme celles vendues par Tisco sous la marque "Tisco wax 88", ainsi que des polymères semi-cristallins. Il est toutefois possible d'utiliser comme composé à haut point de fusion des polymères cristallins, solides à température ambiante et ayant une température de fusion supérieure à  $50^{\circ}\text{C}$  des polymères statistiques comportant une cristallisation contrôlée, tels que décrits dans le document (D1) EP-A-0 951 897 et plus spécialement les produits commerciaux Engage 8 401 et Engage 8 402 de Dupont de Nemours, respectivement de température de fusion de  $51^{\circ}\text{C}$  et  $64^{\circ}\text{C}$  et qui sont des bipolymères statistique éthylène/1-octène.

### Les polymères semi-cristallins

[0029] De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins (à haut ou bas point de fusion) de la composition de l'invention comprennent une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  allant de 2 000 à 8 000 000, de préférence de 3 000 à 500 000, par exemple de 4 000 à 150 000 et notamment inférieure à 100 000 et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

[0030] Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention servant d'agent structurant sont des solides, non déformables à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ) et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Ils sont capables de structurer seuls ou en mélange, la composition sans ajout de tensioactif particulier, ni de charge, ni de cire.

[0031] Selon l'invention les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou les polymères ou composés à haut point de fusion sont avantageusement solubles à au moins 1 % en poids dans la phase grasse, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes. Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitifs du polymère non répétitif.

[0032] De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase grasse liquide.

[0033] Selon l'invention le ou les composés semi-cristallins à haut point de fusion sont avantageusement des polymères ayant une température de fusion  $Pf_1$  telle que  $50^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^{\circ}\text{C}$ , mieux de  $55^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^{\circ}\text{C}$ , et de préférence  $60^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^{\circ}\text{C}$  et les polymères à bas point de fusion ont avantageusement une température de fusion  $Pf_2$  telle que  $30^{\circ}\text{C} \leq Pf_2 < 50^{\circ}\text{C}$ , et mieux  $35^{\circ}\text{C} \leq Pf_2 \leq 45^{\circ}\text{C}$ . Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

[0034] De façon générale, les polymères à bas point de fusion présentent une température de fusion  $Pf_2$  au moins égale à la température du support kératinique devant recevoir la composition selon l'invention.

[0035] De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à doubles liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

[0036] De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon générale, les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomères à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisés pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

[0037] Le polymère semi-cristallin à bas point de fusion et le polymère semi-cristallin à haut point de fusion sont choisis parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

[0038] Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans 1,
- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans (D2) US-A-5 156 911,
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré

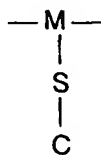
- (s), tels que décrits dans le document (D3) WO-A-01/19333,  
 - et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

5 A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

[0039] On peut citer en particulier ceux définis dans les documents D2 et D3.

- 10 Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.
- Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec en particulier la caractéristique d'être solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide, par chauffage au-dessus de leur température de fusion  $P_f$ . Ils peuvent résulter :
- 15 - de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs, (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, isocyanate, amine), comme par exemple les polyesterers, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

20 [0040] D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaînes cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique

S représentant un espaceur

C représentant un groupe cristallisable

35 [0041] Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe  $(\text{CH}_2)_n$  ou  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  ou  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

[0042] Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{24}$ . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

45 [0043] Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{24}$ , les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{15}$ , les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{24}$  avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{24}$  (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{24}$  et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{24}$  comme par exemple l'octa-décène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

[0044] Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

55 [0045] Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

$\alpha$ ) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux ;

Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un NN-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le NN-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une  $\alpha$ -oléfine, le styrène ou le styrène substitué par un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  comme l' $\alpha$ -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en  $C_8$  à  $C_{24}$ , sauf mention expresse, et mieux en  $C_{14}$ - $C_{24}$ .

$\beta$ ) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

**[0046]** De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl (méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en  $C_{14}$ - $C_{24}$ , des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxy éthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

*B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable*

**[0047]** Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur point de fusion  $P_f$ . Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet D2,  
- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl-norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl-norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,  
avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,  
et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les ter polymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2  $\alpha$ -oléfines en  $C_2$ - $C_{16}$  et mieux en  $C_2$ - $C_{12}$ , tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.  
Séquence amorphe et lipophile comme : les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné, le copoly(éthylène/propylène).

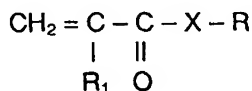
[0048] Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe distinctes, on peut citer :

- α) les copolymères séquencés poly( $\epsilon$ -caprolactone)-b-poly(butadiène) avec le butadiène, utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article D4 "Melting behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).
- β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article D5 "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).
- γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles D6 "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993) et D7 "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).
- δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général D8 "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

[0049] Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

[0050] De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

[0051] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, les N alkyl (méth)acrylamides en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub> avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les alpha-oléfinés en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> éventuellement fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :



dans laquelle R<sub>1</sub> est H ou CH<sub>3</sub>, R représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR<sub>2</sub>, où R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement fluoré.

[0052] Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>.

[0053] A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure D9 "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

[0054] i) Les polymères semi-cristallins à bas point de fusion sont notamment ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du brevet US-A-5 156 911 (D2) à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C<sub>5</sub> à C<sub>16</sub> de Pf<sub>2</sub> allant de 20°C à 35°C et plus particulièrement de la copolymérisation :

- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport 1/16/3,
- d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport 1/19,
- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,
- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport 5/85/10,
- d'acide acrylique, de polyoctadécylméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.

[0055] On peut aussi utiliser le polymère référencé Structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le

document D10 (US-A-5 736 125) de  $Pf_2$  de 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document (D3)

[0056] On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans le document D11 (US-A-5 519 063) ou D12 (EP-A-0 550 745) et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

[0057] ii) Les polymères semi-cristallins à haut point de fusion sont notamment l'Intelimer décrit dans le document D 9 de température de fusion  $Pf_1$  de 56°C, qui est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.

[0058] On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans les documents D11 et D12 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

[0059] De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement carboxylique.

[0060] La gélification de la phase grasse est modulable selon la nature des polymères et leurs concentrations respectives et peuvent être telles que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick.

[0061] Le taux de chaque polymère est choisi selon la dureté de la composition désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère peuvent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un solide délitable, présentant en particulier une dureté allant de 100 à 350 gf. Cette dureté peut être mesurée par la méthode dite du "fil à couper le beurre", qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme-force) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions.

[0062] Cette dureté est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention sous forme coulée notamment en stick résiste bien aux chocs.

[0063] De préférence, la composition de l'invention se présente sous forme d'un stick solide, de dureté allant de 100 gf à 350 gf, mesurée selon la méthode du "fil à couper le beurre". Il est toutefois possible d'utiliser une quantité de polymère semi-cristallin telle que la composition soit sous forme de pâte souple applicable au doigt ou à l'aide d'un applicateur sur les matières kératiniques.

[0064] En pratique la quantité totale de polymère semi-cristallin représente de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux de 3 à 30 %. De préférence, il représente plus de 10 % en poids de la composition.

[0065] Selon l'invention et de façon avantageuse, le composé (semi-cristallin ou cristallin) à haut point de fusion et celui à bas point de fusion sont dans un rapport en poids allant de 10/90 à 90/10 et mieux de 40/60 à 60/40.

[0066] De façon avantageuse, le rapport pondéral de polymère semi-cristallin à structure organique par rapport à la phase grasse liquide est de 0,20 à 0,60 et mieux de 0,25 à 0,50, pour obtenir un stick dur qui se délite au contact de la peau ou des lèvres et en particulier de dureté allant de 100 à 350 gf.

[0067] Les bâtons ou sticks selon l'invention, lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur, non collant, de bonne couvrance (c'est-à-dire que la peau ou les lèvres n'apparaît pas sous le maquillage).

#### La phase grasse liquide

[0068] Avantageusement, la phase grasse liquide structurée par les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou les polymères semi-cristallins à haut point de fusion, constitue la phase continue de la composition. Cette phase grasse peut contenir une ou plusieurs huiles apolaires ou non ou un mélange d'huile(s) apolaire(s) et d'huile(s) polaire(s).

[0069] Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, liquides à température ambiante ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, des diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxylsilicates, liquides ; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, liquides, comme les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam® (isoparaffine hydrogénée) vendu par la société Nippon Oil Fatts, les isoparaffines, le squalane ; leurs mélanges. De préférence, les huiles apolaires utilisées sont des huiles



apolaires du type hydrocarboné, liquides, d'origine minérale ou synthétique, choisies notamment parmi l'huile de Parléam® (isoparaffine hydrogénée), les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, la phase grasse liquide contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.

**[0070]** Par "huile hydrocarbonée", on entend au sens de l'invention des huiles contenant majoritairement des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et en particulier des chaînes alkyle ou alcényle comme les alcanes ou alcènes mais aussi les huiles à chaîne alkyle ou alcényle comportant un ou des groupements éther, ester, hydroxyle ou acide carboxylique.

**[0071]** Il est possible d'ajouter aux huiles apolaires des huiles polaires, les huiles apolaires servant notamment de cosolvant des huiles polaires.

**[0072]** En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras (en  $C_8$  à  $C_{24}$ ) et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
- les huiles de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 40 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 40 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$  ;
- les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinolates d'alcools ou de polyalcools, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- les acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linoléinique ;
- leurs mélanges.

**[0073]** La phase grasse représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 80 %. Avantageusement, elle représente au moins 60 % du poids total de la composition.

#### Les particules solides

**[0074]** La composition contient, en outre, particules solides à température ambiante, insolubles et dispersées dans le milieu physiquement acceptable de la composition, et en particulier dans la phase grasse liquide structurée, à l'aide d'un agent dispersant. Avantageusement, ces particules sont introduites dans la composition sous forme d'une dispersion colloïdale, appelé "pâte particulaire". Ces particules peuvent être choisies parmi les pigments, les nacres, les charges et leurs mélanges. Ces particules peuvent être de toute forme notamment de forme sphérique ou allongée comme des fibres. Elles sont de préférences colorées.

**[0075]** Par "pâte particulaire", on entend au sens de l'invention une dispersion colloïdale concentrée de particules solides à température ambiante (25°C) enrobées ou non dans un milieu continu, stabilisée en surface à l'aide d'un agent dispersant ou éventuellement sans agent dispersant. Elles sont insolubles dans le milieu.

**[0076]** La dispersion colloïdale est une suspension de particules de taille généralement micronique ( $<10 \mu m$ ) dans un milieu continu. La fraction volumique de particules dans une dispersion concentrée est de 20 % à 40 %, de préférence supérieure à 30 %, ce qui correspond à une teneur pondérale pouvant aller jusqu'à 70 % selon la taille des particules.

**[0077]** Le milieu continu de la pâte peut être quelconque et contenir tout solvant ou corps gras liquide et leurs mélanges. Avantageusement, le milieu liquide de la pâte particulaire est l'un des corps gras liquides ou huiles que l'on souhaite utiliser dans la composition, faisant ainsi partie de la phase grasse liquide.

**[0078]** Les particules dispersées dans le milieu peuvent être constituées de particules minérales ou organiques ou de leurs mélanges tels que ceux décrits ci-après.

**[0079]** De façon avantageuse, la "pâte particulaire" est une "pâte pigmentaire" contenant une dispersion colloïdale de particules colorées, enrobées ou non stabilisées en surface. Ces particules colorées sont des pigments, des nacres ou un mélange de pigments ou de nacres.

**[0080]** Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, sphériques ou non, plaquétaires ou non, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome,

le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium (tels que le D & C red 27, 21, 7, D & C yellow 5, 6, le F D & C blue n°1). Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 % en matière active et notamment de 0,5 à 35 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition.

[0081] Les pigments nacrés (ou nacres) peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica notamment recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica-titane avec des oxydes de fer, le mica-titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica-titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth ou les pigments interférentiels notamment à cristaux liquides ou multicouches. Ils peuvent représenter de 0 à 25 % (en matière active) (0,05 à 25 %) du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 % (si présents).

[0082] Avantagusement, la dispersion colloïdale représente de 0,1 à 60 % en poids de la composition et mieux de 2 à 40 % (si présente).

#### 15 L'agent dispersant

[0083] La composition selon l'invention contient un ou plusieurs agents dispersants qui peuvent être ajoutés indépendamment des particules solides ou sous forme de dispersion colloïdale de particules.

[0084] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. La concentration en dispersant généralement utilisée pour disperser de façon satisfaisante des particules solides (sans floculation) et notamment pour stabiliser une dispersion colloïdale de particules est de 0,3 à 5 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,5 à 4 mg/m<sup>2</sup>, de la surface de particules. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des particules à disperser. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide polyhydroxy-12 stéarique tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, les esters de l'acide polyhydroxy-12-stéarique avec des polyols comme le glycérol, la diglycérine, tels que le polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymuls PGPH par la société HENKEL (ou poly (12-hydroxystéarate) de diglycérol), ou encore l'acide poly (12-hydroxystéarique) tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

[0085] Comme autre dispersant utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

[0086] L'acide poly12-dihydroxystéarique et les esters de l'acide polyhydroxy12-stéarique sont de préférence destinés à un milieu hydrocarboné ou fluoré, alors que les mélanges de diméthylsiloxane oxyéthylène/oxypropyléné sont de préférence destinés à un milieu siliconé.

#### 40 Les additifs

[0087] La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi parmi l'eau éventuellement épaissie par un épaississant ou gélifiant de phase aqueuse, les matières colorantes solubles dans le milieu, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les corps gras pâteux ou les cires autres que les composés à haut point de fusion, les neutralisants, leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition selon les quantités généralement utilisées dans le domaine cosmétique et dermatologique et notamment à raison de 0,01 à 50% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%. L'eau peut représenter jusqu'à 70 % du poids total de la composition.

[0088] Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention, à savoir brillance, non collant, couvrance et non-migration notamment ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0089] La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin de la peau et/ou des phanères ou sous forme d'une composition de protection solaire, de soin du visage ou du corps, d'hygiène corporelle, notamment sous forme de déodorant. Elle se présente alors notamment sous forme non colorée. Elle peut alors être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux), d'un shampoing ou d'un après-shampoing, d'un produit de protection solaire.

[0090] La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré en particulier de

maquillage de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et être en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon à lèvres présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils sous forme de mascara, les sourcils et les cheveux.

**[0091]** Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres du visage d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de toucher et éventuellement de goût agréables.

**[0092]** Avantageusement, la composition contient au moins une matière colorante soluble dans le milieu qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 20 % du poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 10 % (si présente).

**[0093]** Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D & C Red 17, le D & C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D & C Yellow 11, le D & C Violet 2, le D & C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % (0,001 à 20 %) du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6 % (si présents). Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène et peuvent représenter jusqu'à 6 % du poids total de la composition.

**[0094]** On peut aussi utiliser dans la composition de l'invention au moins une cire telle que celles utilisées jusqu'à ce jour en cosmétique.

**[0095]** Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C et mieux supérieure à 50 °C, pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Cette recristallisation dans le mélange peut être responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avantageusement, la composition contient peu ou pas de cires classiques et notamment moins de 20 %, en poids, de cire classique et mieux moins de 10 %, par rapport au poids total de la composition.

**[0096]** Les cires classiques, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines de point de fusion > 50°C, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch à point de fusion > 50°C, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 50°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 50°C.

**[0097]** Avantageusement, la composition de l'invention contient peu ou pas de charges "matifiantes" et en particulier moins de 5 % de charge matifiante. Ceci est notamment le cas lorsqu'on souhaite obtenir un dépôt brillant sur les matières kératiniques comme les lèvres, les cils et les cheveux. Pour un fond de teint, on peut au contraire utiliser ce type de charges. Une charge matifiante est en général une charge qui absorbe la sueur et/ou le sébum de la peau. Comme charges matifiantes, on peut citer les silices, les talcs, les argiles, les kaolins, les poudres de polyamide (Nylon®), l'amidon.

**[0098]** Ces charges sont en particulier introduites sous la forme de pâte particulière.

**[0099]** La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de fusion, à y ajouter le ou les éventuels composés amphiphiles, les matières colorantes solubles dans le milieu, les pâtes pigmentaires, et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, translucide. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

**[0100]** Avantageusement, la composition de l'invention est un produit de maquillage des matières kératiniques et plus spécialement un rouge à lèvres contenant avantageusement un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules colorées solides à température ambiante, dispersées dans ledit milieu à l'aide d'au moins un agent dispersant ; la phase grasse liquide est structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique cristallisable et/ou séquence organique cristallisable faisant partie du polymère, ledit polymère ayant une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 2 000 ; la phase grasse liquide et le polymère forment notamment un milieu

physiologiquement acceptable pour les matières kératiniques et notamment les lèvres. De préférence, les particules colorées sont introduites dans le milieu sous forme d'une dispersion colloïdale desdites particules colorées. Avantageusement, ce produit de maquillage contient une phase grasse continue constituée de tout ou partie de la phase grasse liquide structurée. Avantageusement, ce produit de maquillage contient un polymère semi-cristallin à bas point de fusion et un composé de haut point de fusion tel que décrit précédemment et en particulier un second polymère semi-cristallin.

[0101] L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres du visage et des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

[0102] L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante, dispersées dans ledit milieu, consistant à introduire au moins un agent dispersant desdites particules.

[0103] L'invention a encore pour objet l'utilisation notamment cosmétique d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante.

[0104] L'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique d'une dispersion colloïdale de particules colorées solides à température ambiante, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, comme agent de coloration et/ou comme agent de stabilisation de ladite composition.

[0105] L'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique d'un agent dispersant de particules solides à température ambiante, notamment colorées, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, et des particules solides à température ambiante, pour obtenir une composition stable et/ou comme agent de stabilisation de ladite composition, notamment colorées.

[0106] L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante, dispersées dans ledit milieu, consistant à introduire lesdites particules solides sous forme de dispersion colloïdale de particules dispersées et stabilisées en surface à l'aide d'un agent dispersant.

[0107] Avantageusement, la composition cosmétique selon l'invention présente des propriétés traitantes. En particulier, l'association d'un polymère à bas point de fusion et d'un polymère à haut point de fusion peut être utilisée pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable et en particulier dermatologique non migrante. Ainsi, il est possible de maintenir en place la composition là où elle a été déposée et d'améliorer ainsi son action locale et son efficacité.

[0108] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont données en pourcentage massique.

#### I) Exemples de fabrication de polymères semi-cristallins

##### Exemple 1 : Polymère acide de point de fusion de 40°C

[0109] Dans un réacteur d'il muni d'une agitation centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 120g de Parléam que l'on chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A 80°C, on introduit en 2h le mélange C<sub>1</sub> suivant :

40g de cyclohexane + 4g de Triganox 141 [ 2,5 bis (2-éthyl hexanoyl peroxy) -2,5 - diméthyl hexane].  
30 min après le début de la coulée du mélange C, on introduit en 1h30 le mélange C<sub>2</sub> constitué de :  
190g d'acrylate de stéaryle + 10g d'acide acrylique + 400 g de cyclohexane.

A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel.

On obtient alors le polymère à 60 % en poids en matière active dans le Parléam.

Sa masse moléculaire moyenne en poids M<sub>w</sub> est de 35 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa température de fusion T<sub>f</sub> est de 40°C ± 1°C, mesurée par D.S.C.

**Exemple 2 : Polymère basique de point de fusion de 38°C**

[0110] On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de la N-Vinyl Pyrrolidone en lieu et place de l'acide acrylique.

5 Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam, sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de 38 000 et sa  $T_f$  de 38°C.

**Exemple 3 : Polymère Acide de point de fusion de 60°C**

10 [0111] On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam. Sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de 42 000 et sa  $T_f$  de 60°C.

**Exemple 4 : Polymère basique de point de fusion de 58°C**

15 [0112] On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam. Sa masse moléculaire  $M_w$  est de 45 000 et sa  $T_f$  est de 58°C.

**II) Exemples de compositions****Exemple 5 : Formule de rouge à lèvres**

25 [0113]

|  |           |
|--|-----------|
| - Copolymère acrylate de stéaryle/NVP 95/5 à 60%<br>en matière active dans le Parléam selon exemple 2        | 10,1 %    |
| - Copolymère acrylate de Béhényle/acide acrylique à 60%<br>en matière active dans le Parléam selon exemple 3 | 10,1 %    |
| - Pâte pigmentaire   | 17,7%     |
| - Isoparaffine hydrogénée (Parléam)  | qsp 100 % |

35 [0114] *Préparation* : On solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments broyés au préalable à l'aide d'un broyeur tricylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. La pâte pigmentaire contient 49 % de pigments (D & C Red n°7 + Yellow n°6 (laque d'aluminium) + dioxyde de titane), 7,5 % de stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) et 43,5 % de Parléam qui est une isoparaffine hydrogénée (6-8 moles d'isobutylène).

40 [0115] La pâte pigmentaire est obtenue à l'aide d'un disperseur-broyeur de type Dispermat et chauffage du Parléam à 25 - 30°C pendant une trentaine de minutes. Elle est stable au moins 3 mois à température ambiante, c'est-à-dire qu'aucune sédimentation n'est observable même sous agitation.

45 [0116] On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 117 gf mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre". Le rouge à lèvres obtenu est brillant, non collant et non migrant. Ceci a été confirmé par un test sensoriel sur un panel d'experts en comparaison, par demi-lèvres avec un produit brillant de l'art antérieur Rouge Absolu de Lancôme. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugé aussi brillant à l'application que celui de l'art antérieur pour l'ensemble des testeurs, avec une migration beaucoup plus faible. En outre, aucune floculation ou aggrégation des pigments n'a été observée. Le maquillage des lèvres obtenu est homogène et couvrant.

**Exemple 6 : Formule de rouge à lèvres**

50

[0117]

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| - Copolymère selon l'exemple 3 | 12,5 %    |
| - Copolymère selon l'exemple 1 | 12,5 %    |
| - Pâte pigmentaire             | 17,7 %    |
| - Isoparaffine hydrogénée      | qsp 100 % |

55

[0118] La composition de la pâte pigmentaire est identique à celle de l'exemple 5.

[0119] Ce rouge à lèvres sous forme de stick a été réalisé comme dans l'exemple 5. Il est brillant, non collant, homogène, couvrant et non migrant. Il a été jugé par un panel d'experts, en comparaison avec un rouge à lèvres de l'art antérieur Rouge Magnétique de Lancôme considéré comme peu migrant. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugé plus brillant que Rouge Magnétique, pour des propriétés de non-migration comparables. En outre, aucune floculation ou agrégation des pigments n'a été observée.

[0120] Le rouge à lèvres de l'art antérieur Rouge Absolu et Rouge Magnétique ne contiennent pas de polymères semi-cristallins à base de point de fusion, associés notamment à un composé cristallin ou semi-cristallin de haut point de fusion.

#### Exemple 7 : Formule de rouge à lèvres

[0121] Il se différencie de l'exemple 5 par l'emploi d'une cire de polyéthylène (Performalen 500 vendu par la société Petrolite) de point de fusion de 83°C à 1°C près à la place du polymère de l'exemple 3. Les propriétés cosmétiques obtenues sont comparables à celles de la formule de l'exemple 5.

#### Exemple 8 : Formule de rouge à lèvres

[0122]

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| - Engage 8400                  | 10,0%     |
| - Copolymère de l'exemple 1    | 10,1 %    |
| - Pâte pigmentaire             | 17,7 %    |
| - Paraffine liquide hydrogénée | qsp 100 % |

[0123] La pâte pigmentaire est identique à celle l'exemple 5.

La fabrication de ce rouge à lèvres en stick est identique à celle de l'exemple 5.

#### Exemple 9 : Formule de rouge à lèvres

[0124]

|  |           |
|--|-----------|
| Copolymère acrylate de stéaryle/acide acrylique (95/5) à 50% en matière active dans le Parléam       | 25 %      |
| Copolymère acrylate de béhényle/N-vinyl pyrrolidone (95/5) à 62,5% en matière active dans le Parléam | 25 %      |
| - Solsperse 21000 (acide poly(12-hydroxystéarique))  | 2 %       |
| - Pigments   | 8,66 %    |
| - Isoparaffine hydrogénée  | qsp 100 % |

[0125] *Préparation* : on solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments qui ont été broyés au préalable à l'aide d'un mélangeur tri cylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. Les pigments sont conformes à l'exemple 5.

[0126] On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 227gf ± 20 gf mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre", non migrant, non collant, se déposant facilement sur les lèvres et donnant un dépôt satiné.

#### Exemple 10 : Formule de rouge à lèvres

[0127]

|  |           |
|--|-----------|
| Copolymère méthacrylate de béhényle/acide acrylique (95/5) à 50% dans le Parléam   | 25 %      |
| Copolymère acrylate de béhényle/N-vinyl pyrrolidone (95/5) à 62,5% dans le Parléam | 25 %      |
| - Solsperse 21000 (acide poly(12-hydroxystéarique))                                | 2 %       |
| - Pigments   | 8,66 %    |
| - Isoparaffine hydrogénée  | qsp 100 % |

[0128] *Préparation*: on solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments qui ont été broyés au préalable à l'aide d'un mélangeur tri cylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. Les pigments sont conformes à l'exemple 5.

5 [0129] On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de  $342\text{gf} \pm 20\text{gf}$  mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre", non migrant, non collant, se déposant facilement sur les lèvres et donnant un dépôt satiné.

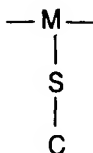
## Revendications

10

1. Composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante et dispersées dans ledit milieu, à l'aide d'au moins un agent dispersant.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les particules solides sont introduites dans le milieu sous forme d'une dispersion colloïdale desdites particules.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les particules dispersées sont des particules choisies parmi les pigments, des nacres, les charges et leurs mélanges.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les particules solides sont des particules colorées.
5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisée en ce que** la dispersion colloïdale représente de 0,5 à 60 % en poids de la composition et mieux de 2 à 40 %.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le dispersant représente de 0,3 à 5 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,5 à 4 mg/m<sup>2</sup>, de la surface de particules.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le dispersant est choisi parmi le stéarate de l'acide poly(12-hydroxystéarique), l'acide poly (12-hydroxystéarique), le polyglyceryl-2 dipolyhydroxystéarate et leurs mélanges.
8. Composition selon l'une des revendications 2 à 7, **caractérisée en ce que** la dispersion colloïdale contient un corps gras liquide à température ambiante faisant partie de la phase grasse liquide.
- 35 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin présente une masse moléculaire moyenne en nombre supérieur à 2 000.
- 40 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin a une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 3 000 à 500 000 et mieux de 4 000 à 99 000.
11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin comporte a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette dudit second polymère.
- 45 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin présente une température de fusion et est soluble dans la phase grasse liquide à une température supérieure à sa température de fusion.
- 50 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin a une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir ladite composition.
14. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le support destiné à recevoir la composition est la peau ou les lèvres.
- 55 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une sé-

quence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

- 5 16. Composition selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** la séquence cristallisable est de nature différente de la séquence amorphe.
17. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi :
- 10 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,  
 - les polycondensats polyesters aliphatiques ou aromatiques et les copolyesters aliphatiques/aromatiques,  
 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable,  
 - leurs mélanges.
- 15 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).
- 20 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) de formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique  
 S représentant un espaceur  
 C représentant un groupe cristallisable

- 35 et leurs mélanges, avec « S-C » représentant une chaîne alkyle à au moins 11 atomes de carbone, éventuellement fluorée ou perfluorée.
20. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les polymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et leurs mélanges.
- 40 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, les N alkyl (méth)acrylamides en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub> avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les alpha-oléfines en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.
- 45 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, les N alkyl (méth)acrylamides en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub> avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les alpha-oléfines en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> éventuellement fluoré, et leurs mélanges.
- 55 23. Composition selon l'une des revendications 1 à 21, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi



parmi les homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en  $C_{14}$  à  $C_{24}$ , les copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile et leurs mélanges.

24. Composition selon l'une des revendications 1 à 22, **caractérisée en ce que** le polymères semi-cristallin est choisi parmi les copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl (méth)acrylamide avec un groupe alkyle en  $C_{14}$  à  $C_{24}$  avec un monomère hydrophile de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate, et leurs mélanges.
25. Composition selon l'une des revendications précédentes, en ce que le polymère semi-cristallin est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en  $C_{14}$ - $C_{22}$ .
26. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la chaîne organique cristallisable et/ou la séquence cristallisable du polymère semi-cristallin représente au moins 30 % du poids total du polymère.
27. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin représente de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux plus de 10 %.
28. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère semi-cristallin est choisi parmi les polymères à bas point de fusion ayant une température de fusion inférieure à 50°C, les polymères à haut point de fusion ayant une température de fusion au moins égale à 50°C et leurs mélanges.
29. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le polymère à haut point de fusion a une température de fusion  $Pf_1$  telle que  $55^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^{\circ}\text{C}$  et de préférence  $60^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^{\circ}\text{C}$ .
30. Composition selon la revendication 28, **caractérisée en ce que** le polymère à bas point de fusion a une température de fusion  $Pf_2$  telle que  $30^{\circ}\text{C} \leq Pf_2 < 50^{\circ}\text{C}$ .
31. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 80 %.
32. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase grasse contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.
33. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
34. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient, en outre, au moins une matière colorante soluble dans le milieu est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles et leurs mélanges.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les parfums, les cires, les corps gras pâteux et leurs mélanges.
36. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient moins de 20 %, en poids, de cire et/ou moins de 5 % en poids de charge matifiante, par rapport au poids total de la composition.
37. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase grasse liquide représente la phase continue de la composition.
38. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral du polymère semi-cristallin par rapport à la phase grasse liquide va de 0,20 à 0,50 et mieux de 0,25 à 0,45.
39. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition est sous forme anhydre.
40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** se présente

sous forme coulée.

41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de déodorant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.
42. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** se présente sous forme de rouge à lèvres.
43. Produit de maquillage des matières kératiniques contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules colorées solides à température ambiante et dispersées dans ledit milieu à l'aide d'au moins un agent dispersant.
44. Produit de maquillage selon la revendication 43, **caractérisé en ce que** les particules colorées sont introduites dans le milieu sous forme d'une dispersion colloïdale desdites particules colorées.
45. Produit de maquillage selon la revendication 43 ou 44, **caractérisé en ce que le polymère** semi-cristallin comporte a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable, la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère étant supérieure à 2 000.
46. Produit de maquillage selon la revendication 43 à 45, **caractérisé en ce qu'il** se représente sous forme d'un stick solide, de dureté allant de 100 à 350 gf.
47. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition cosmétique conforme à l'une des revendications 1 à 42.
48. Procédé de fabrication d'une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante, dispersées dans ledit milieu, consistant à introduire au moins un agent dispersant desdites particules solides.
49. Utilisation cosmétique d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante.
50. Utilisation cosmétique d'une dispersion colloïdale de particules colorées solides à température ambiante, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, comme agent de coloration et/ou comme agent de stabilisation de ladite composition.
51. Utilisation cosmétique d'un agent dispersant de particules solides à température ambiante, notamment colorées dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, et des particules solides à température ambiante, pour obtenir une composition stable.
52. Utilisation cosmétique d'un agent dispersant de particules solides à température ambiante, notamment colorées dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante, comme agent de stabilisation de ladite composition.
53. Procédé de fabrication d'une composition contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et des particules solides à température ambiante, dispersées dans ledit milieu, consistant à introduire lesdites particules solides sous forme de dispersion colloïdale de particules dispersées et stabilisées en surface à l'aide d'un agent dispersant.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 0939

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)       |
| X   | EP 1 034 776 A (L'ORÉAL)<br>13 septembre 2000 (2000-09-13)<br>* page 6, ligne 33 - ligne 56;<br>revendications 1-34; exemple 1 *            | 1   | A61K7/027<br>A61K7/48                     |
| D,X   | US 5 519 063 A (J. MONDET ET AL.)<br>21 mai 1996 (1996-05-21)<br>* colonne 6, ligne 14 - colonne 7, ligne 29; revendication 1; exemple F7 * | 1   |   |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
|   |   |   | A61K                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>10 octobre 2002  | Examineur<br>Willekens, G                 |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |   |

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0939

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-10-2002

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 1034776 A                                    | 13-09-2000             | FR 2790385 A1                           | 08-09-2000             |
|   |                        | BR 0000686 A                            | 26-12-2000             |
|   |                        | CN 1266675 A                            | 20-09-2000             |
|   |                        | EP 1034776 A1                           | 13-09-2000             |
|   |                        | JP 2000290138 A                         | 17-10-2000             |
| US 5519063 A                                    | 21-05-1996             | FR 2679444 A1                           | 29-01-1993             |
|   |                        | AT 128026 T                             | 15-10-1995             |
|   |                        | CA 2090864 A1                           | 26-01-1993             |
|   |                        | DE 69204978 D1                          | 26-10-1995             |
|   |                        | DE 69204978 T2                          | 23-05-1996             |
|   |                        | EP 0550745 A1                           | 14-07-1993             |
|   |                        | ES 2078750 T3                           | 16-12-1995             |
|   |                        | WO 9301797 A1                           | 04-02-1993             |
|   |                        | JP 3228511 B2                           | 12-11-2001             |
|   |                        | JP 6501957 T                            | 03-03-1994             |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82